

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
Please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

①③  
DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION

1<sup>re</sup> PUBLICATION

- ②② Date de dépôt ..... 8 novembre 1971, à 16 h 13 mn.  
④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. - «Listes» n. 24 du 18-6-1972.
- ⑤① Classification internationale (Int. Cl.) A 61 k 7/00//A 45 d 44/00.
- ⑦① Déposant : Société dite : THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, résident aux États-Unis  
d'Amérique.
- Titulaire : *Idem* ⑦①
- ⑦④ Mandataire : Harlé & Léchopiez.
- ⑤④ Procédé oxydant activé par des enzymes pour teintures capillaires.
- ⑦② Invention de :
- ③③ ③② ③① Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le  
9 novembre 1970, n. 88.143 aux noms de John Francis Sullivan et Eugene Zeffren.*

La présente invention concerne un procédé active par des enzymes pour colorer ou teindre des cheveux.

Les teintures préformées à usage capillaire n'ont pas acquis un grand succès auprès des utilisateurs, car ces teintures se sont révélées incapables de donner à la chevelure une teinte suffisamment naturelle. Les produits contenant des réactifs tels que  $H_2O_2$  et un précurseur oxydant du colorant (c'est-à-dire un précurseur qui forme des colorants in situ sur la chevelure par un procédé oxydant) ont bien permis de produire des couleurs qui imitent parfaitement les teintes naturelles et ces produits jouissent d'un succès raisonnable dans le commerce. Cependant, en raison des conditions sévères d'oxydation (c'est-à-dire la nécessité d'effectuer l'oxydation à une concentration de  $H_2O_2$  de 3,0% ou plus et à un pH de 8,5 ou plus, pendant des durées de plus de vingt minutes) et des concentrations élevées des précurseurs oxydants des colorants qui sont indispensables pour aboutir à la teinte désirée les produits de cette dernière catégorie peuvent irriter et sensibiliser la peau et aussi endommager la chevelure chez certains utilisateurs. De plus, l'hydroxyde d'ammonium qu'on utilise en général pour maintenir le pH élevé dans ces produits possède une odeur qui n'est pas appréciée par la plupart des utilisateurs.

Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N°3.251.742, on a décrit un procédé oxydant à base d'enzymes pour colorer les cheveux à un pH sensiblement neutre, procédé dans lequel l'agent oxydant est l'oxygène atmosphérique, l'enzyme est une oxydase (par exemple la tyrosinase ou la laccase) et le précurseur de la teinture est un mélange de composé aromatique polyhydrique et d'amine aromatique. De façon étonnante, on a découvert selon l'invention qu'on peut mettre en oeuvre un procédé de teinture par oxydation en utilisant du peroxyde d'hydrogène et une enzyme peroxydase dans des conditions oxydantes douces, sans avoir à utiliser de système double de précurseurs oxydants de teinture comprenant un composé aromatique polyhydrique et une amine aromatique. On peut utiliser séparément l'un ou l'autre des composés de ces types comme précurseurs oxydants de teinture selon l'invention. On dispose ainsi d'une plus grande souplesse dans le choix des précurseurs et, par voie de conséquence, d'un plus grand éventail de teintes

à même d'être produites.

La présente invention a pour objet un procédé amélioré par oxydation douce pour la teinture des cheveux.

Pour aboutir à cet objectif, ainsi qu'à d'autres objets de l'invention qui ressortiront de la suite de la présente description, on utilise un procédé oxydant activé par une enzyme pour teindre les cheveux, procédé dans lequel l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène ou de l'eau oxygénée. L'enzyme qu'on utilise dans ce procédé est une peroxydase et le procédé consiste à mettre en contact la chevelure avec une solution comprenant l'enzyme peroxydase, le peroxyde d'hydrogène et un ou plusieurs précurseurs de colorants oxydants (qui seront définis ci-après), ladite solution ayant un pH d'environ 4,0 à 10,0, et de préférence d'environ 5,5 à 6,0.

Les enzymes peroxydases qui conviennent pour la mise en oeuvre de l'invention sont celles capables de catalyser l'oxydation de diverses matières (y compris l'oxydation des précurseurs de colorants selon l'invention) par le peroxyde d'hydrogène. Comme exemples concrets de telles enzymes, on peut mentionner la peroxydase NAD dérivée, par exemple, de Staphylococcus faecalis, la peroxydase NADP, dérivée par exemple de Lactobacillus casei, la peroxydase d'acides gras, provenant par exemple des arachides, la peroxydase de cytochrome, provenant par exemple de la levure de boulanger, la peroxydase provenant de la racine du raifort, l'iodinase provenant par exemple des tissus de la glande thyroïde et la peroxydase de glutathione provenant par exemple du foie et du sang. Toutes ces enzymes sont bien connues et sont classées dans la classe 1.11 (c'est-à-dire classe 1, sous-classe 11 des "Recommandations" (1964) de l'International Union of Biochemistry on the Nomenclature and Classification of Enzymes). Ce système et une énumération d'enzymes connues ainsi classées figurent dans "Comprehensive Biochemistry", Florkin and Stotz, volume 13, Enzyme Nomenclature (1965), Elsevier Publishing Company, New-York. Selon ce système, "classe 1", indique l'oxydoréductase et sous-classe 11 indique qu'il s'agit de l'oxydation du substrat sur lequel s'exerce l'action de l'enzyme est le peroxyde d'hydrogène. Après le numéro de la sous-classe, apparaît le numéro de la sous-sous-classe et celui-ci est suivi du numéro de série de l'enzyme dans la sous-sous-classe. Les enzymes citées ci-dessus répondent aux

numéros de classification suivants selon ce système : peroxydase NAD (1.11.1.1), peroxydase NADP (1.11.1.2) : peroxydase d'acides gras (1.11.1.3.) , peroxydase de cytochrome (1.11.1.5) peroxydase de "raifort" (1.11.1.7) iodinase (1.11.1.8) et la  
 5 peroxydase de glutathione (1.11.1.9).

Bien que chacune des enzymes indiquées puisse servir dans l'invention, on préfère la peroxydase appelée peroxydase de raifort, dont le numéro de classification est 1.11.1.7 et qu'on appellera parfois simplement "peroxydase". Cette peroxy-  
 10 dase est la plus abondante de toutes les peroxydases. On dit que cette peroxydase est celle de raifort car on la prépare habituellement avec de la racine de raifort. Mais cette peroxydase pourrait aussi provenir d'autres plantes dont elle serait extraite par des moyens connus : c'est ainsi que la peroxydase  
 15 peut provenir de pommes, d'abricots, d'orge, de betteraves, de choux, de carottes, de maïs, de coton, d'ail, de pamplemousses, de menthe, de rhubarbe, de soja et d'épinards. On peut également l'isoler d'une source animale, par exemple du lait de vache, ou d'une source bactérienne, par exemple Acetobacter  
 20 peroxidans. Dans un but de clarté, cette enzyme sera appelée ci-après "peroxydase de raifort", indépendamment de la source dont elle a été obtenue.

On peut utiliser les peroxydases sous forme cristalline pure, qu'on obtient en isolant les enzymes d'autres matières  
 25 présentes pendant leur préparation, ou bien on peut les utiliser sous une forme diluée dans laquelle l'enzyme est présente dans une composition conjointement avec lesdites matières et/ou des diluants inertes ajoutés.

Les préparations enzymatiques qu'on trouve dans le  
 30 commerce contiennent normalement une enzyme en combinaison avec un diluant inerte et un support, par exemple des hydrates de carbone, des protéines agglutinantes, des sels minéraux comme le sulfate de sodium ou le sulfate de calcium etc. Dans une telle préparation, l'enzyme représente un composant mineur, c'est-à-dire entre environ 1 et 50% en poids de la préparation.  
 35 Le complément, c'est-à-dire de 50 à 99%, est constitué par l'un des diluants et supports qui ont été énumérés plus haut. Les préparations enzymatiques disponibles dans le commerce constituent des sources préférées d'enzymes pour l'invention, car ces préparations sont plus abondamment disponibles que les

enzymes cristallines pures et procurent un niveau connu, pré-déterminé et avantageux d'activité enzymatique.

Dans le procédé de teinture selon l'invention, on utilise l'enzyme peroxydase en une concentration d'environ 0,01 à 500 ppm, et de préférence d'environ 0,05 à 100 ppm, dans la solution de teinture. Ces proportions représentent le poids de l'enzyme pure. Si une préparation enzymatique commerciale est utilisée, c'est-à-dire une préparation dans laquelle l'enzyme est en combinaison avec des diluants et des supports, la concentration de la préparation est proportionnellement plus élevée pour aboutir à la concentration voulue en l'enzyme pure. On peut facilement déterminer la proportion de l'enzyme pure dans une composition par des techniques connues de titrage.

Les précurseurs oxydants de la teinture que l'on utilise dans les compositions et dans les procédés de l'invention comprennent des diamines aromatiques, divers phénols substitués, des amino-phénols et des dérivés de ces composés aromatiques (par exemple les dérivés N-substitués des amines et les éthers des phénols). Les précurseurs qui conviennent pour la mise en oeuvre de l'invention peuvent être classés en deux catégories, à savoir "précurseurs oxydants primaires" et "précurseurs oxydants secondaires". D'une façon générale, les précurseurs oxydants pour des teintures capillaires comprennent les composés monomères aromatiques qui, lors de leur oxydation, forment des oligomères ou des polymères dont la structure moléculaire contient des systèmes conjugués étendus d'électrons. En raison de cette nouvelle structure électronique, les oligomères et les polymères résultants manifestent un déplacement de leurs spectres électroniques vers le visible et apparaissent comme étant colorés.

Par exemple, les précurseurs oxydants capables de former des polymères colorés sont des matières telles que diverses amines aromatiques ayant un seul groupe fonctionnel et qui, lors de l'oxydation, forment une série d'imines conjuguées et de dimères, des trimères etc. du type quinone, dont les couleurs varient entre le vert et le noir. Les composés tels que la p-phénylènediamine, comprenant deux groupes fonctionnels, sont susceptibles d'une polymérisation oxydante pour donner des matières colorées ayant une masse moléculaire plus élevée, contenant des systèmes conjugués étendus d'électrons.

- par exemple dans le composé colorant du type appelé "Base de Bandrowski". On peut utiliser de façon facultative, des modificateurs de couleur, par exemple ceux qui sont décrits en détail ci-après à propos des "précurseurs oxydants secondaires
- 5 en combinaison avec les précurseurs primaires et on pens que ces modificateurs s'interposent dans les polymères colorés pendant leur formation et provoquent des déplacements des spectres électroniques, d'où changement de couleur ou d'intensité de la couleur. Il va de soi que les peroxydases dont il est question
- 10 conviennent également pour utilisation (en combinaison avec une source de peroxyde, par exemple  $H_2O_2$ ) avec tous les types de précurseurs oxydants primaires et secondaires de teintures. Une liste représentative des précurseurs oxydants qui conviennent pour l'utilisation envisagée figure dans l'ouvrage de Sagarin
- 15 "Cosmetic Science and Technology", Interscience pages 504 et 508 ; les précurseurs étudiés ci-après ne sont donnés qu'à titre d'exemple et ne limitent aucunement les compositions et les procédés de l'invention. D'autres précurseurs oxydants qui conviennent aux fins de l'invention, sont décrits dans le
- 20 brevet français N°1.313.072 et le certificat d'addition français n°90.633 du 19 Janvier 1968 au nom de Schwarzkopf ; dans le brevet britannique N° 1.127.080 ; et dans la demande de brevet des Pays-Bas N°6.609.833 du 6 Février 1967 au nom de la Société dite: Therachemie Chemisch Therapeutische
- 25 G.m.b.H. On peut également utiliser les précurseurs oxydants à base de pyridine, de quinoléine et d'isoquinoléine, par exemple les produits décrits par Berqwein, dans Reichst. Aromen, Koerperpflegem.17 (14) 136-8 (1967).

Les précurseurs oxydants que l'on utilise dans l

30 présent procédé peuvent être divisés en deux catégories, à savoir les précurseurs primaires et les précurseurs secondaires. Les précurseurs primaires sont indispensables pour la mise en oeuvre de l'invention et comprennent les diamines aromatiques, les polyphénols aromatiques, les amino-phénols et les dérivés

35 de ces divers composés aromatiques (par exemple les dérivés N-substitués des amines et les éthers des phénols) capables d'assurer la formation de la couleur dans l'essai suivant qu'on exécute à la température ambiante (environ 13 à 28°C).

ESSAI DU PRECURSEUR PRIMAIRE DE COLORANT.

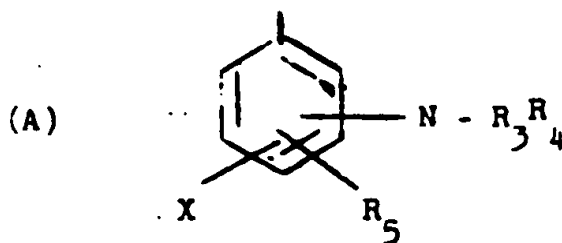
On mélange 10 ml d'un tampon aqueux (pH 5 à 6) contenant de 0,01 à 1,0% (en poids) de  $H_2O_2$  avec de 0,1 à 1,0 ml d'une solution aqueuse ou alcoolique à 1% en poids du précurseur.

- 5 On ajoute à ce mélange une proportion de peroxydase d'appoint calculée de manière que le mélange final contienne de 0,01 à 100 ppm de peroxydase (par rapport au poids de l'enzyme pure). On laisse le mélange au repos pour permettre la formation de la couleur. Si le précurseur primaire est d'une
- 10 qualité appropriée, la formation de la couleur a lieu en moins de 5 minutes. En raison de leur couleur propre, certains précurseurs confèrent une couleur pâle à la solution avant l'introduction de l'enzyme. La formation de couleur, dans cet
- 15 essai, concerne le changement de couleur visuellement perceptible qui a lieu après l'addition de l'enzyme.

- Les produits aromatiques, c'est-à-dire les diamines, les polyphénols, les amino-phénols et leurs dérivés, dont il a été question plus haut au sujet des précurseurs primaires, peuvent également porter des substituants supplémentaires
- 20 sur le noyau aromatique, par exemple un atome d'halogène, un groupe aldéhyde, acide carboxylique, nitro, acide sulfonique, ou des groupes hydrocarbonés avec ou sans substituants, ainsi que des substituants supplémentaires sur l'amino-azote et
- 25 sur l'oxygène phénolique, par exemple des groupes alkyl et aryle avec ou sans substituants.

Les formules (A), (B) et (C) ci-dessous donnent les exemples de divers composés et dérivés aromatiques qui conviennent pour la mise en oeuvre de l'invention, à savoir des diamines, des amino-phénols et des polyphénols.

30



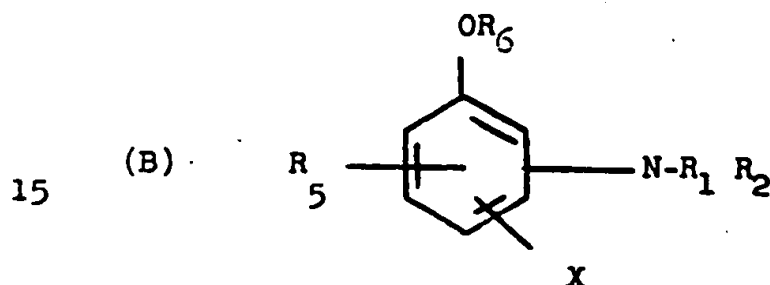
formule dans laquelle X représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène (fluor, chlor, brome ou iode), un groupe nitro, amino, hydroxyl,  $\begin{smallmatrix} O \\ || \\ -CH \end{smallmatrix}$ ,  $-COOM$  ou  $-SO_2M$  (M étant un atome



d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalino-terreux, l'ammonium ou un ammonium substitué dans lequel un ou plusieurs atomes d'hydrogène sur l'ion ammonium sont remplacés par un radical alkyle ou hydroxy-alkyle en  $C_1$  à  $C_3$ ;  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$ , qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcényle en  $C_1$  à  $C_3$  ou un radical aryle, alkylaryle, ou arylalkyle en  $C_6$  à  $C_9$ ;  $R_5$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcényle en  $C_1$  à  $C_4$  (éventuellement un radical alkyle ou alcényle substitué par l'un des substituants choisis parmi ceux qui ont été définis par X) ou un radical aryle, alkylaryl ou arylalkyle en  $C_6$  à  $C_9$  (éventuellement un radical alkyl, alkylaryle ou arylalkyle substitué par l'un des substituants choisis parmi ceux qui ont été désignés par X). Parmi les composés englobés dans la formule (A), on peut citer notamment les suivants:

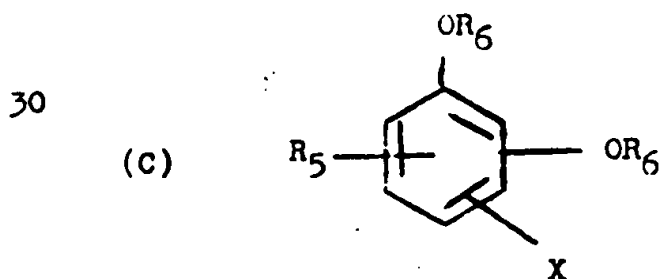
- o-phénylènediamine
- m-phénylènediamine
- p-phénylènediamine
- 20 2-chloro-p-phénylènediamine
- 2-iodo-p-phénylènediamine
- 4-nitro-o-phénylènediamine
- 2-nitro-p-phénylènediamine
- 1,3,5-triaminobenzène
- 25 2-hydroxy-p-phénylènediamine
- acide 2,4-diaminobenzoïque
- 2,4-diaminobenzoate de sodium
- di-2,4-diaminobenzoate de calcium
- 2,4-diaminobenzoate d'ammonium
- 30 2,4-diaminobenzoate de triméthylammonium
- 2,4-diaminobenzoate de tri-(2-hydroxyéthyl)ammonium
- 2,4-diaminobenzaldéhyde
- acide 2,4-diaminobenzènesulfonique
- 2,4-diaminobenzènesulfonate de potassium
- 35 N,N-diisopropyl-p-phénylènediamine
- N,N-diméthyl-p-phénylènediamine
- N-méthyl-N'-(2-propényl)-p-phénylènediamine
- N-phényl-p-phénylènediamine
- N-phényl-N-benzyl-p-phénylènediamine

- N-éthyl-N'-(3-éthylphényl)-p-phénylènediamin  
 2,4-toluènediamine  
 2-éthyl-p-phénylènediamine  
 2-(2-br moéthyl)-p-phénylèn diamine  
 5 2-phényl-p-phénylènediamine  
 4-(2,5-diaminophényl)benzaldéhyde  
 2-benzyl-p-phénylènediamine  
 2-(4-nitrobenzyl)-p-phénylènediamine  
 2-(4-méthylphényl)-p-phénylènediamine  
 10 acide 2-(2,5-diaminophényl)-5-méthylbenzoïque



- formule dans laquelle X est le même que dans la formul (A);  
 R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, qui peuvent être identiques ou différents, ont la  
 20 même signification que dans la formule (A); R<sub>5</sub> est le même  
 que dans la formule (A); et R<sub>6</sub> représente un atome d'hydrogène  
 un groupe alkyle ou alcényle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> (y compris les  
 radicaux alkyle ou alcényle substitués par l'un des substi-  
 tuants définis sous X dans la formule (A) ci-dessus). Parmi  
 25 les composés englobés dans la formule (B), on peut citer  
 notamment les suivants:  
 o-aminophénol  
 m-aminophénol  
 p-aminophénol  
 30 2-chloro-p-aminophénol  
 2-iodo-p-aminophénol  
 2-nitro-p-aminophénol  
 3,4-dihydroxyaniline  
 3,4-diaminophénol  
 35 acide 2-hydroxy-4-aminobenzoïque  
 2-hydroxy-4-aminobenzaldéhyde  
 acide 3-amino-4-hydroxybenzènesulfonique  
 N,N-diisopropyl-p-aminophénol  
 N-méthyl-N-(1-propényl)-p-aminophénol  
 40 N-phényl-N-benzyl-p-aminophénol

- N-méthyl-N-(3-éthylphényl)-p-aminophénol  
 2-nitro-5-éthyl-p-aminophénol  
 2-nitro-5-(2-bromoéthyl)-p-aminophénol  
 (2-hydroxy-5-aminophényl)acétaldéhyde  
 5 2-méthyl-p-aminophénol  
 acide (2-hydroxy-5-aminophényl)acétique  
 3-(2-hydroxy-5-aminophényl)-1-propène  
 3-(2-hydroxy-5-aminophényl)-2-chloro-1-propène  
 2-phényl-p-aminophénol  
 10 2-(4-nitrophényl)-p-aminophénol  
 2-benzyl-p-aminophénol  
 2-(4-chlorobenzyl)p-aminophénol  
 2-(4-méthylphényl)-p-aminophénol  
 2-(2-amino-4-méthylphényl)-p-aminophénol  
 15 p-méthoxyaniline  
 éther-2-bromoéthyl-4-aminophénylique  
 éther 2-nitroéthyl-4-aminophénylique  
 éther 2-aminoéthyl-4-aminophénylique  
 éther 2-hydroxyéthyl-4-aminophénylique  
 20 (4-aminophénoxy)acétaldéhyde  
 acide (4-aminophénoxy)acétique  
 acide (4-aminophénoxy)méthanesulfonique  
 éther 1-propényl-4-aminophénylique  
 éther (2-chloro)-1-propényl-4-aminophénylique  
 25 éther (2-nitro)-1-propényl-4-aminophénylique  
 éther (2-amino)-1-propényl-4-aminophénylique  
 éther (2-hydroxy)-1-propényl-4-aminophénylique



formule dans laquelle X, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> sont tels que définis dans la formule (B). Parmi les composés englobés dans la formule (C), on peut citer notamment les suivants:

o-hydroxyphénol  
 m-hydroxyphénol  
 p-hydroxyphénol

- 4-méthoxyphénol
- 2-méthoxyphénol
- 4-(2-chloroéthoxy)phénol
- 4-(2-propénoxy)phénol
- 5 4-(3-chloro-2-propénoxy)phénol
- 2-(chloro-4-hydroxyphénol
- 2-nitro-4-hydroxyphénol
- 2-amino-4-hydroxyphénol
- 1,3,5-trihydroxybenzène
- 10 2,4-dihydroxybenzaldéhyde
- 3,4-dihydroxybenzaldéhyde
- acide 3,4-dihydroxybenzoïque
- acide 2,4-dihydroxybenzènesulfonique
- 3-éthyl-4-hydroxyphénol
- 15 3-(2-nitroéthyl)-4-hydroxyphénol
- 3-(2-propényl)-4-hydroxyphénol
- 3-(3-chloro-2-propényl)-4-hydroxyphénol
- 2-phényl-4-hydroxyphénol
- 2-(4-chlorophényl)-4-hydroxyphénol
- 20 2-benzyl-4-hydroxyphénol
- 2-(2-nitrophényl)-4-hydroxyphénol
- 2-(2-méthylphényl)-4-hydroxyphénol
- 2-(2-méthyl-4-chlorophényl)-4-hydroxyphénol
- 3-méthoxy-4-hydroxy-benzaldéhyde
- 25 2-méthoxy-4-(1-propényl)phénol
- acide 4-hydroxy-3-méthoxycinnamique
- 2,5-diméthoxyaniline

Les précurseurs secondaires, dont l'utilisation est facultative dans le procédé selon l'invention, comprennent les amines et phénols aromatiques ainsi que leurs dérivés qui, dans l'essai indiqué, ne produisent pas de formation de couleur, mais modifient la couleur, la nuance ou l'intensité de la couleur développée par les précurseurs primaires. Divers composés aromatiques (amines, phénols, et leurs dérivés), y compris les diamines et les polyphénols aromatiques qui ont été définis par les formules (A), (B) et (C), mais qui ne conviennent pas comme précurseurs primaires dans l'essai décrit ci-dessus, peuvent servir comme précurseurs secondaires à la condition de pouvoir modifier la couleur, la nuance ou l'intensité de la couleur produite par les

précurseurs primaires, comme on peut s'en rendre compte dans l'essai suivant concernant les précurseurs secondaires et que l'on exécute à la température ambiante (environ 13 à 20°C).

5

#### ESSAI DU PRECURSEUR SECONDAIRE DE COLORANT.

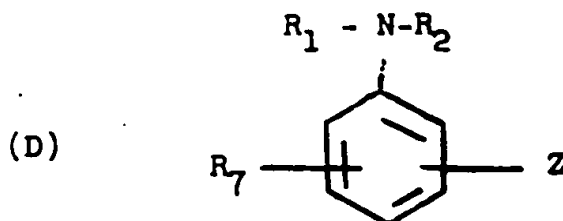
On prépare deux solutions comme suit : on mélange 10 ml d'un tampon aqueux (pH 5 à 8) contenant de 0,01 à 1,0% (en poids) de  $H_2O_2$  avec de 0,1 à 1,0 ml d'une solution aqueuse ou alcoolique à 1% (en poids) d'un précurseur primaire. On ajoute de 0,1 à 1,0 ml d'une solution aqueuse ou alcoolique à 1,0% (en poids) du précurseur de colorant secondaire potentiel à l'une de ces deux solutions et on ajoute ensuite à chaque solution une quantité de peroxydase de raifort suffisante pour que la concentration finale en l'enzyme soit de 15 0,01 à 100 ppm par rapport au poids de l'enzyme pur. On laisse les solutions au repos pendant 5 minutes pour permettre le développement de la couleur. Si le précurseur secondaire est approprié, il provoque un changement de la couleur, de la nuance ou de l'intensité de la couleur de la seconde solution par rapport à la première solution.

Les amines et phénols aromatiques, ainsi que leurs dérivés, qui ont été décrits plus haut comme pouvant servir de précurseurs secondaires, peuvent également porter des substituants supplémentaires sur le noyau aromatique, par exemple un atome d'halogène, un groupe aldéhyde, acide 25 carboxylique, nitro, acide sulfonique ou des groupes hydrocarbonés avec ou sans substituants, ainsi que des substituants supplémentaires sur l'amino-azote et sur l'oxygène phénolique par exemple des groupes alkyle et aryle avec ou sans substituants.

30

Comme exemples d'amines, de phénols et de leurs dérivés aromatiques que l'on peut utiliser, on peut indiquer les composés répondant aux formules (D) et (E) ci-après.

35

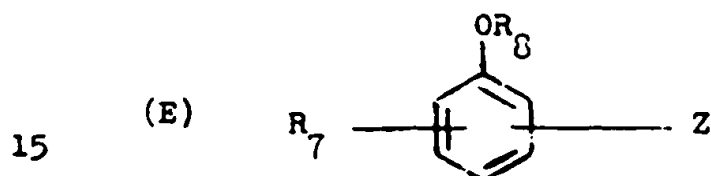


formule dans laquelle Z représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyl en  $C_1$  à  $C_3$ , un atome d'halogène (fluor, chlore, brome ou iode), un groupe nitro,  $O$ ,  $-COOM$  ou  $-SO_3M$  (M

- étant un atome d'hydrogène ou un métal alcalin ou alcalino-terreux, l'ammonium ou un ammonium substitué dans lequel un ou plusieurs atomes d'hydrogène sur l'ion ammonium sont remplacés par un radical alkyle ou hydroxy-alkyle en  $C_1$  à  $C_3$ );  $R_1$  et  $R_2$ , qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcényle en  $C_1$  à  $C_4$  ou un radical aryle, alkylaryle ou arylalkyle en  $C_6$  à  $C_9$ ; et  $R_7$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcényle en  $C_1$  à  $C_4$  (y compris un radical alkyle ou alcényle substitué par l'un des substituants mentionnés sous Z) ou un radical aryle, alkylaryle ou arylalkyle en  $C_6$  à  $C_9$  (y compris des radicaux aryle, alkylaryle ou arylalkyle portant les mêmes substituants que Z ci-dessus). Parmi les composés de formule (D), on peut citer notamment les suivants:

- aniline
- 20 p-chloroaniline  
p-fluoroaniline  
p-nitroaniline  
p-aminobenzaldéhyde  
acide p-aminobenzoïque
- 25 p-aminobenzoate de sodium  
p-aminobenzoate de lithium  
di-p-aminobenzoate de calcium  
p-aminobenzoate d'ammonium  
p-aminobenzoate de triméthylammonium
- 30 p-aminobenzoate de tri(2-hydroxyéthyle).  
acide p-aminobenzènesulfonique  
p-aminobenzènesulfonate de potassium  
N-méthylaniline  
N-propyl-N-phénylaniline
- 35 N-méthyl-N-2-propénylaniline  
N-benzylaniline  
N-(2-éthylphényl)aniline  
4-méthylaniline  
4-(2-bromoéthyl)aniline

- 2-(2-nitroéthyl)anilin  
 (4-aminophényl)acétaldéhyde  
 acide 4(aminophényl)acétique  
 4-(2-propényl)aniline  
 5 4-(3-bromo-2-phényl)aniline  
 4-phénylaniline  
 4-(3-chlorophényl)aniline  
 4-benzylaniline  
 4-(4-iodobenzyl)aniline  
 10 4-(3-éthylphényl)aniline  
 4-(2-chloro-4-éthylphényl)aniline



- formule dans laquelle Z et  $R_7$  sont les mêmes que dans la  
 formule (D); et  $R_8$  représente un atome d'hydrogène ou un ra-  
 dical alkyle ou alcényle en  $C_1$  à  $C_4$ , y compris un t l radical  
 20 portant un substituant éventuel du type défini sous Z dans  
 la formule (D). Parmi les composés de formule (E), on peut  
 citer notamment les suivants:

- phénol  
 p-chlorophénol  
 25 p-nitrophénol  
 p-hydroxybenzaldéhyde  
 acide p-hydroxybenzoïque  
 acide p-hydroxybenzènesulfonique  
 éther éthylphénylique  
 25 éther 2-chloroéthylphénylique  
 éther 2-nitroéthylphénylique  
 phénoxyacétaldéhyde  
 acide phénoxyacétique  
 3-phénoxy-1-propène  
 35 3-phénoxy-2-nitro-1-propène  
 3-phénoxy-2-bromo-1-propène  
 4-propylphénol  
 4-(3-bromopropyl)phénol  
 2-(2-nitroéthyl)phénol

- (4-hydroxyphényl)acétaldéhyde
- acide (4-hydroxyphényl)acétique
- 4-(2-propényl)phénol
- 4-(phénylphénol
- 5 4-(3-bromophényl)phénol
- 4-benzylphénol
- 4-(3-fluoro-2-propényl)phénol
- 4-(4-chlorobenzyl)phénol
- 4-(3-éthylphényl)phénol
- 10 4-(2-chloro-3-éthylphényl)phénol
- 2,5-xylénol.

On peut utiliser les précurseurs primaires seuls ou en combinaison avec d'autres précurseurs primaires; on peut également utiliser un ou plusieurs précurseurs primaires en

15 combinaison avec un ou plusieurs précurseurs secondaires. Le choix d'un précurseur primaire unique ou d'une combinaison particulière de précurseurs est guidé par la couleur, la nuance et l'intensité de coloration qu'on désire obtenir. La concentration totale du ou des précurseurs dans la solution de

20 teinture est d'environ 0,001 à 6%, et de préférence d'environ 0,01 à 1,0% en poids.

Le peroxyde d'hydrogène est présent dans la solution colorante à une concentration d'environ 0,01 à 1,0% en poids. Le peroxyde d'hydrogène peut être sous forme de l'une des

25 solutions qu'on trouve dans le commerce et qui contiennent de 3 à 90% en poids de peroxyde d'hydrogène. On peut utiliser, en variante, certains sels qui contiennent du peroxyde d'hydrogène dans leur structure cristalline, comme par exemple le perborate de sodium. De même, on peut produire le peroxyde

30 d'hydrogène par des procédés enzymatiques, par exemple en utilisant dans la solution de teinture une combinaison de glucose et d'oxydase glucosique. Quand on opte pour ce moyen de production, on obtient un dégagement lent de peroxyde d'hydrogène dans la solution de teinture et, le plus souvent,

35 on est obligé de prévoir une durée plus longue pour obtenir le même effet de teinture que si la quantité exigée de peroxyde d'hydrogène était introduit dans la solution dès le début du procédé.



Le procédé de teinture selon l'invention est effectué, de préférence, en solution aqueuse (le terme "solution" englobe également les dispersions fines ou colloïdales des matières de réaction ou des matières ayant réagi), mais on peut également  
5 utiliser tout solvant liquide qui ne gêne pas l'opération de coloration. Parmi les solvants de ce genre, on peut indiquer glycérol, le méthanol et le formamide. La durée d'exposition de la chevelure à la solution de teinture peut aller de quelques secondes à une ou plusieurs heures mais on préfère une  
10 durée de 2 à 10 minutes.

On sait que les produits usuels de teinture capillaire contiennent d'autres ingrédients, par exemple des agents d'épaississement comme la carboxyméthylcellulose, des agents tensio-actifs comme le N-lauryl-sarcosinate de sodium et des  
15 conditionneurs comme les dérivés solubilisés de la lanoline; tous ces ingrédients peuvent également être utilisés dans le procédé selon l'invention pour la teinture des cheveux.

Dans un mode préféré de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, on prépare un mélange aqueux contenant de 0,1 à  
20 1,0% en poids de peroxyde d'hydrogène et/ou <sup>un</sup> plusieurs précurseurs primaires ainsi que, de façon facultative, un ou plusieurs précurseurs secondaires, le pourcentage total en poids du ou des précurseurs étant d'environ 0,01 à 1,0%. On règle le pH du mélange et on le maintient pendant tout le procédé  
25 de teinture entre environ 5,5 et 8,0, par un moyen approprié quelconque, par exemple par tamponnage avec des sels convenables (par exemple un mélange de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  et de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), ou par introduction d'un acide ou d'une base, selon les besoins. On ajoute la peroxydase de raifort en une quantité  
30 telle que la concentration de l'enzyme dans le mélange soit d'environ 0,05 à 100 ppm. On plonge les cheveux qui ne désire teindre dans cette solution. On préfère que les cheveux soient plongés avant l'introduction de l'enzyme ou aussi rapidement que possible après cette addition, de sorte que les  
35 éléments de couleur qui se forment dans la solution soient rapidement fixés sur les cheveux. Une fois que la chevelure a atteint la couleur désirée (en 2 à 10 minutes environ), on retire de la solution, on rince et on sèche.

Dans un but de commodité les nzym s et l s précurseurs peuvent être combinés au préalable dans une composition que l'on dilue à la concentration appropriée pour l'utilisation immédiatement avant que l'on s'en serv . Une telle composition comprend l'enzyme et un ou plusieurs précurseurs primaires et, de façon facultative, un ou plusieurs précurseurs s con-  
5 daires, dans un rapport en poids des précurseurs à l'enzyme compris entre environ 6.000.000: 1 et 0,02:1, et de préférence entre 20.000:1 et 1:1. On peut ajouter directement ces  
10 compositions à une solution tamponnée de peroxyde d'hydrogène immédiatement avant que l'on s'en serve. Bien que les compositions puissent ne contenir que l'enzyme et les précurseurs, elles contiennent normalement ces matières en combinaison avec un diluant inerte, pour faciliter la manipulation et le  
15 dosage. Les diluants peuvent être liquides (par exemple l'eau) pour former un concentré liquide, ou ils peuvent être solides, par exemple des sels minéraux (chlorure de sodium, sulfate de calcium, etc), des amidons, des sucres, etc. Normalement, l'ensemble de l'enzyme et des précurseurs dans les compositions  
20 constitue d'environ 0,5 à 20% en poids, le complément consistant en des diluants et, de façon facultative, d'autres matières telles que des conditionneurs de la chevelure (par exemple des polyxiloxanes cationiques), des solvants (comme l'éthanol); des agents tensio-actifs, des stabilisants (sulfite de sodium  
etc), des agents d'épaississement (par exemple des dérivés  
25 cationiques de la cellulose), etc.

Les exemples suivants, dans lesquels toutes les concentrations des enzymes sont exprimées en poids de l' nzyme pure et où toutes les proportions sont en poids sauf stipulation contraire, servent à illustrer l'invention sans aucunement  
30 en limiter la portée.

EXEMPLE 1-

On a utilisé environ 2 g de cheveux vierges d'un brun clair d'origine européenne et on a formé une mèche avec ces  
35 cheveux, en plongeant une extrémité de la touffe dans un bain de colle d'une profondeur d'environ 6,4 mm. On a placé l s cheveux dans un bécher contenant 10 ml d'une solution aqueuse tampon de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (0,1 M en phosphat , pH 6) qui contenait 0,03 % de peroxyd d'hydrogène et 0,025 % d p-phénylène -

-17-

diamine. On a ajouté 10 microlitres d'une solution de réserve de peroxydas qui contenait 1 mg/ml d peroxydas de raifort (classification 1.11.1.7.) de manière à obtenir une concentration finale en enzyme de 1 ppm. On a agité pendant 5 minutes, puis on a enlevé les cheveux, on les a lavés dans l'eau courante tiède et on a séché. Après séchage, les cheveux étaient de couleur auburn moyenne, quand on les a comparés à la teinte initiale qui était un brun clair.

On obtient des résultats sensiblement identiques si l'on remplace la peroxydase de raifort par un poids égal d'une des peroxydases suivantes: peroxydase NAD (N° 1.11.1.1) peroxydase NADP (N° 1.11.1.2), peroxydase d'acides gras (N° 1.11.1.3), peroxydase de cytochrome (N° 1.11.1.5); iodinase (N° 1.11.1.8) et peroxydase de glutathione (N° 1.11.1.9).

#### 15 EXEMPLE 2-

Cet exemple décrit l'essai de formation de couleur en utilisant divers précurseurs primaires convenables et l'effet de teinture qu'on obtient sur les chevelures humaines avec les précurseurs considérés, si on les utilise selon le procédé de l'invention. On a préparé des solutions comprenant 0,3 % de  $H_2O_2$  en dissolution dans 10 ml d'un tampon aqueux  $NaH_2PO_4/Na_2HPO_4$  (0,1 M en phosphate, pH 6) et de 0,1 à 1,0 ml d'une solution aqueuse ou alcoolique à 1% en poids d'un précurseur primaire. On a ensuite ajouté 100 microlitres d'une solution aqueuse (1 mg/ml) de peroxydase de raifort. La couleur s'est formée en moins de 5 minutes après l'introduction de la peroxydase. Quand on avait à teindre des cheveux, on préparait les solutions de la même façon, mais on a ajouté à la solution, avant l'introduction de la peroxydase une mèche de cheveux humains d'un blond clair, mèche qui a été préparée de la façon décrite dans l'exemple 1, puis on a agité les cheveux dans la solution avec une baguette de verre pendant de 2 à 5 minutes après l'addition de la peroxydase et on a ainsi assuré une teinture uniforme. Après teinture, on a rincé les cheveux, on les a tamponnés avec une serviette et on a laissé sécher. Les résultats sont indiqués dans le tableau I ci-après.

TABLEAU I

Formation de la couleur				Teinture des cheveux		
Précurseur	Conc. du précurseur	Couleur de solution avant enzyme	Couleur de solution après enzyme	Conc. de précurseur	Couleur initiale	Couleur finale
p-phénylène diamine	0,01%	claire	pourpre pr. noir	0,1 %	blond clair	brun foncé
o-phénylène diamine	0,1 %	claire	jaune pr. brun	0,1%	blond clair	brun moyen reflets dorés
2,4-toluène diamine	0,1%	claire	pr. orange	0,1%	blond clair	brun moyen reflets rouges
N,N-diméthyl-p-phénylènediamine	0,1%	claire	rose	0,1 %	blond clair	brun moyen
N-phényl-p-phénylènediamine	0,01%	légèrement bleue	bleue intense pr. noir	0,1 %	blond clair	noir
4-nitro-o-phénylène-diamine	0,1%	jaune orange	pr. brun	0,1 %	brun clair	brun moyen reflets dorés
p-aminophénol	0,1%	claire	pr. brun foncé	0,1%	blond clair	brun foncé reflets rouges
m-aminophénol	0,1%	claire	jaune brunâtre	0,1%	blond clair	blond foncé reflets rouges
o-aminophénol	0,1%	claire	orange rougeâtre	0,1%	blond clair	brun moyen reflets rouges dorés
2-nitro-p-amino phénol	0,1%	rouge	pr. brun	0,1%	brun clair	orange - brun
N-méthyl-p-amino-phénol	0,1%	jaune pâle	orange brun	0,1%	blond clair	blond, reflets rougeâtres

TABLEAU I (suite)

Précurseur	Formation de la couleur		Teinture des cheveux		
	Conc. du précurseur	Couleur de solution avant enzyme	Couleur de solution après enzyme	Conc. de précurseur	Couleur initial Couleur final
acide 2-amino-1-phénol-4-sulfonique	0,1%	claire	jaune	0,1%	blond clair blond,reflets dorés
p-méthoxy-aniline	0,1%	claire	pr.pourpre	0,1%	blond clair pourpre
2,5-diméthoxyaniline	0,1%	claire	pr.gris verdâtre	0,1%	blond clair brun verdâtre
p-hydroxyphénol	0,1%	claire	rouge	0,1%	blond clair même teinte mais un peu plus foncée
o-hydroxy-phénol	0,1%	claire	orange	0,1%	blond clair brun clair reflets verts
2-méthoxy-phénol	0,1%	jaune pâle	pr.orange-brun	0,1%	blond clair blond foncé reflets rouges
4-méthoxyphénol	0,1%	claire	pr.blanc	0,1%	blond clair un peu plus foncé foncé reflets rouges
3-méthoxy-4-hydroxybenzaldéhyde	0,1%	claire	pr.blanc	0,1%	blond clair un peu plus foncé reflets verts
3,4-dihydroxybenzaldéhyde	0,1%	claire	rouge-orange	0,1%	blond clair reflets rouges

\* pr = précipité.

EXEMPLE 3-

Cet exempl décrit les résultats obtenus avec d'autres précurseurs primaires appropriés dans l'essai de formation d couleur selon l'exemple 2 .

5

TABLEAU IIEssai de formation de couleur

	Conc. du précurseur	Couleur de solution avant enzyme	Couleur de solution après enzyme
10	Précurseur		
	2-méthoxy-4- (1-propényl) phénol	0,1%	claire pr.blanc
15	acide 4-hydro- xy-3-méthoxy- cinnamique	0,1%	claire jaun

EXEMPLE 4-

Cet exemple décrit le comportement de certains composés aromatiques (amines, phénols et leurs dérivés) lors de l'essai en tant que précurseurs secondaires, alors que ces produits sont inefficaces dans l'essai d'activité du précurseur primaire . On a préparé des paires de solutions comprenant 0,3 % de  $H_2O_2$  en dissolution dans 10 ml d'une solution aqueuse tampon  $NaH_2PO_4 / Na_2HPO_4$  (0,1 M en phosphate, pH 6). On a placé dans chaque solution la dose appropriée du précurseur primaire et on a placé dans la seconde solution la dose appropriée du précurseur secondaire pour établir les concentrations des précurseurs indiquées dans le tableau III. On a ajouté à chacune des deux solutions 100 microlitres d'une solution de peroxydase de raifort (1 mg/ml) . Au bout de 5 minutes, on a comparé les couleurs des deux solutions. Les résultats sont indiqués dans le tableau III. (voir page suivante).

Quand on remplace dans l'essai qui vient d'être décrit le précurseur secondaire indiqué par l'un des composés suivants: 4-méthylaniline, 4-fluoroaniline et 4-chloroaniline, n une proportion en poids égale, on obtient des résultats sensiblement identiques, n ce s ns qu'on obtient un modification de la couleur, de la nuance ou d l'intensité de la couleur produit par le précurseur primair , c' st-à-dire la p-phénylène-diamine.

TABLEAU IIIEssai de formation de couleur avec précurseur  
oxydant secondaire de teinture

5	Précurseur		Précurseur		Couleur de so- lution avec prima- re seu- lement	Couleur de solution avec primaire et secondair
	primaire	Conc.	secondaire	Conc.		
10	p-phénylène- diamine	0,1%	2,4-dihydro- xy-benzaldé- hyde	0,1%	noir pourpre	orange-brun
	p-phénylène- diamine	0,2%	2,5-xylénol	0,1%	pourpre	pourpre rou- geâtr
	p-phénylène- diamine	0,02%	p-hydroxy- benzaldéhy- de	0,1%	pourpre	brun
15	p-phénylène- diamine	0,02%	aniline	0,1%	pourpre	pourpre grisâtre

EXEMPLE V-

20 Cet exemple décrit l'utilisation de précurseurs se-  
condaires pour modifier la couleur, la nuance ou l'intensité  
de la coloration produite par un précurseur primaire au cours  
d'un procédé de teinture selon l'invention.

On a préparé des mèches avec des cheveux humains  
25 qu'on a décolorés en blond, mais qui contenaient du jaun rési-  
duel, ces mèches étant préparées comme dans l'exemple 1.

On a préparé des mèches teintes qui servent de  
normes pour les comparaisons, en utilisant les précurseurs  
primaires comme suit : On a préparé des solutions comprenant  
30 0,3 % de  $H_2O_2$  dans 10 ml d'une solution aqueuse de  $NaH_2PO_4$ /  
 $Na_2HPO_4$  (solution tampon; 0,1M en phosphate; pH 6). On a  
ajouté une dose appropriée d'un précurseur primaire provenant  
d'une solution de réserve (concentration 1%), on a placé  
la mèche dans la solution et on a ajouté 100 micr litres  
35 d'une solution (1 mg/ml) de p r xydas de raifort. On a  
agité la mèche pendant 5 minutes dans la solution, on a  
rincé dans de l'eau courante, on a tamponné avec une ser-  
viette et on a laissé sécher. On a obtenu les résultats sui-  
vants:

TABLEAU IV

	Précurseur primaire	Conc.	couleur produite sur les cheveux	Mèche normalisée N°
5	o-phénylènediamine	0,1%	blond, nuances vertes et jaunes	(1)
	p-phénylènediamine	0,1%	noir, nuances pourpres	(2)
	p-phénylènediamine	0,02%	brun-pourpre	(3)

Pour estimer les précurseurs secondaires, on a effectué la teinture de la même façon que ci-dessus mais on a également ajouté à la solution colorante la dose appropriée d'un précurseur secondaire, qu'on a prélevé dans une solution de réserve à 1%, cette addition se faisant après l'introduction du précurseur primaire, mais avant l'immersion des cheveux dans la solution. Une fois que les cheveux teints ont été séchés, on a comparé leur couleur à celle d'une mèche appropriée de référence, qui avait été teinte seulement en utilisant le précurseur primaire. Les résultats comparatifs figurent dans le tableau V.

TABLEAU V

	Précurseur secondaire	Conc.	Précurseur primaire	Conc.	Couleur produite sur les cheveux	Comparaison à la mèche normalisée N°
20	Aniline	0,1%	o-PD	0,1%	moins vert	(1)
		0,1%	p-PD	0,1%	pourpre foncé	(2)
25		0,1%	p-PD	0,02%	pourpre clair	(3)
	p-hydroxybenz-				plus foncé	
	aldéhyde	0,1%	o-PD	0,1%	nuances jaunes et très rouges	(1)
		0,1%	p-PD	0,1%	nuances bleu-noires	(2)
30		0,1%	p-PD	0,02%	brun foncé nuances bleues	(3)
	2,5-xylénol	0,1%	o-PD	0,1%	plus claire plus rouges nuances plus naturelles	(1)
		0,1%	p-PD	0,1%	bl u nuanc s rou-	
35		0,1%	p-PD	0,02%	gâtr s bleu clair "pailleté"	(2) (3)
	2,4-dihydroxy-	0,1%	o-PD	0,1%	rouge orange foncé	(2)
	b nzaldéhyde	0,1%	o-PD	0,1%	rouge orange foncé	(2)
			p-PD		orth -phénylènediamin	
			p-PD		para-phénylènediamine	



Quand, dans l'essai qui vient d'être décrit, on remplace les précurseurs secondaires indiqués dans le tableau V par l'un des précurseurs secondaires suivants (à poids égal), on obtient un changement de la couleur produit sur les cheveux par l'o-phénylènediamine ou la p-phénylènediamine; ces précurseurs de remplacement sont: 4-méthylaniline, 4-fluoroaniline, et 4-chloroaniline.

De même, si l'on remplace l'o-phénylènediamine ou la p-phénylènediamine par l'un des précurseurs primaires énumérés ci-après, on obtient des résultats sensiblement analogues en ce sens que la couleur, la nuance ou l'intensité de coloration procurée par le précurseur primaire est modifiée par le précurseur secondaire. Les précurseurs primaires ainsi utilisés sont les suivants : 2,4-toluènediamine, N-phényl-p-phénylènediamine, N,N-diméthyl-p-phénylènediamine, 2-nitro-p-phénylènediamine, N-méthyl-p-aminophénol, 4-nitro-o-phénylènediamine, o-hydroxyphénol, p-hydroxyphénol, 3,4-dihydroxybenzaldéhyde, 2-méthoxyphénol, 2,5-diméthoxyaniline, 3-méthoxy-4-hydroxybenzaldéhyde, 2-méthoxy-4-(1-propényl)phénol, 4-méthoxyphénol, p-méthoxy-aniline, acide (4-hydroxy-3-méthoxycinnamique, o-aminophénol, m-aminophénol, p-aminophénol, 2-nitro-p-aminophénol et acide 2-amino-1-phénol-4-sulfonique.

#### EXEMPLE 6-

Cet exemple décrit la teinture des cheveux humains par une composition selon l'invention. On a préparé 60g d'une solution diluée de peroxyde d'hydrogène tamponnée à pH 6, en dissolvant 2g d'une solution aqueuse à 30% de peroxyde d'hydrogène dans 50g d'une solution tampon aqueuse  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (0,1 M en phosphate). On a préparé 60g d'une composition colorante selon l'invention comprenant 1% de p-phénylènediamine, 0,005 % de peroxydase de raifort, 0,25 % de sulfite de sodium (stabilisant), 5% d'éthanol (solvant et agent mouillant), 0,2% de produit connu sous la dénomination commerciale "EF-13574A" (produit par Dow Corning qui est un conditionneur de polysiloxane cationique), 10% de produit connu sous la dénomination commerciale "Culveram CDG" agent tensio-actif du type bêtaïne vendu par Culver Chemical Company), 1% de produit connu sous la dénomination commerciale "JR-IL" (dérivé cellulosique cationique qui est un épaississeur qui est vendu par Union Carbide Company)

et 1 complément étant la solution tampon à pH 6 décrit plus haut. On a mélangé la solution peroxydée et la composition colorante et on a appliqué immédiatement le mélange à la chevelure d'une femme dont les cheveux avaient une couleur naturelle brun-clair, en frottant de manière à former une mousse abondante qui est restée dans les cheveux et qui ne dégoulinait pas dans le cou ou sur le front. Après une minute de traitement, pour assurer une application uniforme sur toute la chevelure, on a laissé la mousse sur les cheveux pendant encore 3 minutes. On a ensuite rincé les cheveux avec de l'eau courante et on a laissé sécher. On a alors constaté que la couleur des cheveux était passée de la couleur initiale qui était un brun-clair à une couleur auburn moyen.

Les produits de teinture capillaire qui utilisent des colorants à oxydation sont couramment vendus sous forme d'une boîte ou trousse, c'est-à-dire d'un emballage comprenant en paquets individuels le composant oxydant et le composant colorant. Dans un mode de réalisation de l'invention, le composant oxydant est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène dont la concentration est d'environ 0,1 à 6,0% en poids, et le composant colorant comprend un ou plusieurs précurseurs primaires du type décrit et, de façon facultative, un ou plusieurs précurseurs secondaires, en une concentration d'environ 0,001 à 6% en poids, ainsi qu'environ de 0,01 ppm à 500 ppm d'une enzyme peroxydase du type décrit. En variante, on peut emballer l'enzyme séparément. L'utilisateur mélange les composants immédiatement avant de les appliquer à la chevelure. Un exemple d'une telle trousse est le suivant :

On assemble une trousse de teinture capillaire comprenant en un seul emballage les éléments suivants: (1) un flacon d'une contenance de 112 ml d'eau oxygénée (1% d' $H_2O_2$ ); (2) un paquet en une feuille mince métallique qui contient un composant de teinture par oxydation, ce composant comprenant 4 g de p-phénylènediamine, 2 g de carboxyméthylcellulose de sodium (épaississant), 20 g d'un amidon (diluante), 0,007 g de peroxydase de soja sur la base de 100% d'activité et 3g de  $Na_2HPO_4/NaH_2PO_4$  (tampon à pH 7). On mélange le composant de teinture avec l'eau oxygéné et on applique le tout à la chevelure, ce qui donne une teinte brun noir qui est sensiblement stable

lors des shampoings ultérieurs.

Si, dans la trousse décrit , on remplace la peroxydase de soja par une proportion équivalent de l'une des peroxydases ci-après: peroxydase NAD, peroxydase NADP, peroxydase d'acides gras, peroxydase de cytochrome, peroxydase de raifort, iodinase, et peroxydase de glutathione, on obtient des résultats sensiblement identiques.

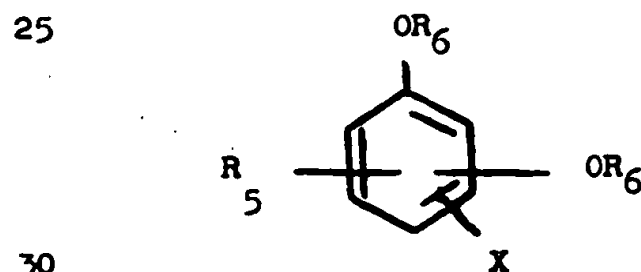
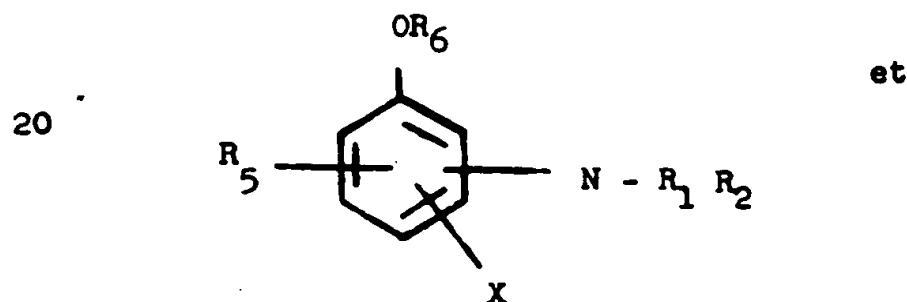
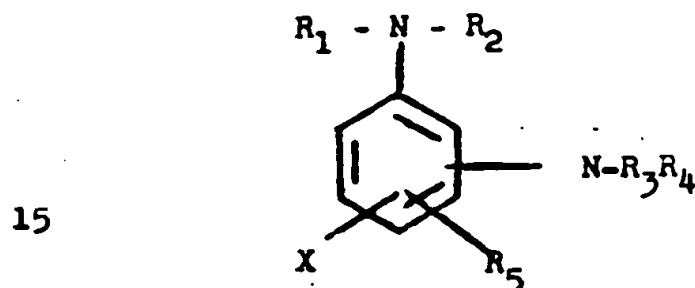
Si, dans cette trousse, on remplace la p-phénylènediamine par une quantité équivalente de l'un des composés ci-après, on obtient pareillement des couleurs qui résistent aux shampoings. Ces composés sont les suivants :

o-phénylènediamine, 2,4-toluènediamine, N-phényl-p-phénylènediamine, N,N-diméthyl-p-phénylènediamine, 2-nitro-p-phénylènediamine, N-méthyl-p-phénylènediamine, 4-nitro-o-phénylènediamine, o-hydroxyphénol, p-hydroxyphénol, 3,4-dihydroxybenzaldéhyde, 2-méthoxy-4-(1-propényl)phénol, 4-méthoxyphénol, p-méthoxyaniline, N,N-diméthyl-p-phénylènediamine, acide 4-hydroxy-3-méthoxycinnamique, o-aminophénol, m-aminophénol, p-aminophénol, 2-nitro-p-aminophénol, acide 2-amino-1-phénol-4-sulfonique et leurs mélanges.

-REVENDICATIONS-

1. Procédé pour la teinture des cheveux, caractérisé en ce que l'on met les cheveux en contact avec une solution contenant d'environ 0,01 à 500 ppm d'une enzyme peroxydase, d'environ 0,01 à 1,0% en poids de peroxyde d'hydrogène et  
5 d'environ 0,001 à 6,0% en poids d'un composé aromatique, qui est un précurseur primaire d'un colorant oxydant, et dont le pH est d'environ 4 à 10.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé aromatique est choisi parmi les composés  
10 répondant aux formules suivantes:



dans lesquelles X représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe nitro, amino, hydroxyle,  $\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ ,  
et  $\text{SO}_3\text{M}$  (M étant un atome d'hydrogène, un  $\text{CH}_3$  métal  
 $\text{C}(=\text{O})\text{OM}$   
35 alcalin ou alcalino-terreux, l'ammonium ou un ammonium substitué dans lequel un ou plusieurs atomes d'hydrogène sur l'ion ammonium sont remplacés par un radical alkyle ou hydroxyalkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_3$ );  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$  représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcényle

en  $C_1$  à  $C_4$  ou un radical aryl, alkylaryl ou arylalkyle en  $C_6$  à  $C_9$ ;  $R_5$  représente l'hydrogène, un radical alkyl ou alcényle en  $C_1$  à  $C_4$  ou un radical aryle, alkylaryle ou arylalkyle en  $C_6$  à  $C_9$ ; et  $R_6$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou alcényle en  $C_1$  à  $C_4$ , ledit composé aromatique étant un précurseur primaire d'un colorant oxydant.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'enzyme peroxydase est la peroxydase NAD, la peroxydase NADP, la peroxydase d'acides gras, la peroxydase de cytochrome, la peroxydase de raifort, la peroxydase de soja, l'iodinase ou la peroxydase de glutathione.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en enzyme est d'environ 0,05 à 100 ppm.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur primaire est choisi parmi les composés suivants : p-phénylènediamine, o-phénylènediamine, 2,4-toluènediamine, N-phényl-p-phénylènediamine, N,N-diméthyl-p-phénylènediamine, 2-nitro-p-phénylènediamine, N-méthyl-p-phénylènediamine, 4-nitro-o-phénylènediamine, o-hydroxyphénol, p-hydroxyphénol, 3,4-dihydroxybenzaldéhyde, 2-méthoxyphénol, 2,5-diméthoxyaniline, 3-méthoxy-4-hydroxybenzaldéhyde, 2-méthoxy-4-(1-propényle)phénol, 4-méthoxyphénol, p-méthoxyaniline, N,N-diméthyl-p-phénylènediamine, acide 4-hydroxy-3-méthoxycinnamique, o-aminophénol, m-aminophénol, p-aminophénol, 2-nitro-p-aminophénol, acide 2-amino-1-phénol-4-sulfonique et leurs mélanges.

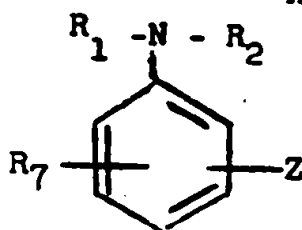
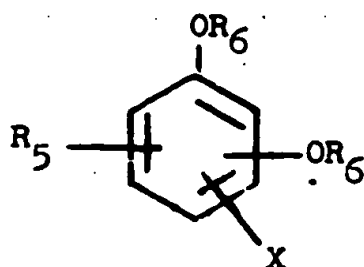
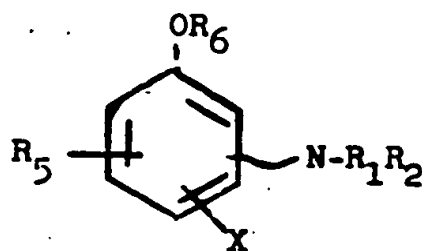
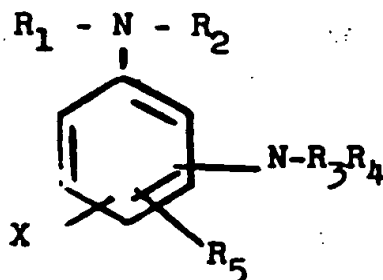
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en précurseur primaire est d'environ 0,01 à 1,0% en poids, l'enzyme étant la peroxydase de raifort.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pH est compris entre environ 5,5 et 3,0.

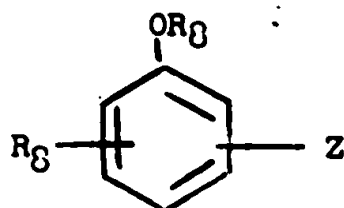
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour teindre les cheveux, on les met en contact avec la solution contenant le peroxyde d'hydrogène et le précurseur primaire, avant d'introduire l'enzyme, et on maintient les cheveux en contact avec la solution après l'introduction de l'enzyme.

9. Procédé pour la teinture des cheveux, caractérisé en ce que l'on met les cheveux en contact avec une solution contenant d'environ 0,01 à 500 ppm d'un enzyme peroxydase, d'environ 0,01 à 1% en poids de peroxyde d'hydrogène, d'environ 0,001 à 6% en poids d'un précurseur primaire de colorant oxydant, d'environ 0,01 à 6% en poids d'un composé aromatique qui est un précurseur secondaire de la teinture oxydante, et dont le pH est d'environ 4 à 10.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le composé aromatique est choisi parmi les composés répondant aux formules suivantes:



et



dans lesquelles X représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe nitro, amino, hydroxyle,  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH} \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OM} \end{array}$

- t  $-\text{SO}_3\text{M}$  (M étant un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou alcalino-terreux, l'ammonium ou un ammonium substitué dans lequel un ou plusieurs atomes d'hydrogène sur l'ion ammonium sont remplacés par un radical alkyle ou hydroxy-alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_3$ );  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$  et  $\text{R}_7$  représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcényle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$  ou un radical aryle, alkylaryle ou arylalkyle en  $\text{C}_6$  à  $\text{C}_9$ ;  $\text{R}_6$  et  $\text{R}_8$  représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcényle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$ ; Z représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_3$ ; un atome d'halogène, un groupe nitro,  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH} \end{array}$ ,  $-\text{COOM}$  et  $-\text{SO}_3\text{M}$  (M ayant la même
- signification que sous X ci-dessus), ledit composé aromatique étant un précurseur secondaire d'un colorant oxydant.

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'enzyme est l'une de celles énumérées dans la revendication 3.

12. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la concentration en enzyme est d'environ 0,05 à 100ppm

13. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le précurseur primaire est choisi parmi les composés suivants : p-phénylènediamine, o-phénylènediamine, 2,4-toluène-diamine, N-phényl-p-phénylènediamine, N,N-diméthyl-p-phénylènediamine, 2-nitro-p-phénylènediamine, N-méthyl-p-phénylènediamine, 2-nitro-p-phénylènediamine, N-méthyl-p-phénylènediamine, 4-nitro-o-phénylènediamine, o-hydroxyphénol, p-hydroxyphénol, 3,4-dihydroxybenzaldéhyde, 2-méthoxyphénol, 2,5-diméthoxyaniline, 3-méthoxy-4-hydroxybenzaldéhyde, 2-méthoxy-4-(1-propényl)phénol, 4-méthoxyphénol, p-méthoxyaniline, N,N-diméthyl-p-phénylènediamine, acide 4-hydroxy-3-méthoxycinnamique, o-aminophénol, m-aminophénol, p-aminophénol, 2-nitro-p-aminophénol, acide 2-aminophénol-4-sulfonique et leurs mélanges; et le précurseur secondaire est choisi parmi les composés suivants: anilin, p-toluidine, p-fluoroaniline, p-chloroaniline, p-hydroxybenzaldéhyde, 2,4-dihydroxybenzaldéhyde, 2,5-xylène, et leurs mélanges.

14. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la concentration totale des précurseurs primaires et secondaires est d'environ 0,01 à 1% en poids, l'enzyme étant la peroxydase de raifort.

5 15. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le pH est d'environ 5,5 à 8,0.

16. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que, pour teindre les cheveux, on les met en contact avec la solution contenant le peroxyde d'hydrogène et le précur-  
10 seur primaire avant d'introduire l'enzyme et on maintient les cheveux en contact avec la solution après l'introduction de l'enzyme.

17. Composition, caractérisée en ce qu'elle comprend un précurseur primaire de teinture oxydante et une enzyme  
15 du type peroxydase dans un rapport en poids du précurseur à l'enzyme compris entre environ 6.000.000:1 et 0,2 :1.

18. Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce que le précurseur de colorant oxydant est choisi parmi les composés suivants :

20 p-phénylène-diamine, o-phénylènediamine, 2,4-toluènediamine, N-phényl-p-phénylènediamine, N,N-diméthyl-p-phénylènediamine, 2-nitro-p-phénylènediamine, N-méthyl-p-phénylènediamine, 4-nitro-o-phénylènediamine, o-hydroxyphénol, p-hydroxyphénol, 3,4-dihydroxybenzaldéhyde, 2-méthoxy-4-(1-propényl)phénol,  
25 4-méthoxyphénol, p-méthoxyaniline, N,N-diméthyl-p-phénylènediamine, acide 4-hydroxy-3-méthoxycinnamique, o-aminophénol, m-aminophénol, p-aminophénol, 2-nitro-p-aminophénol, acide 2-amino-1-phénol-4-sulfonique et leurs mélanges.

19. Trousse de teinture de cheveux, caractérisé  
30 en ce qu'elle comprend un emballage individuel d'un composant oxydant et un emballage individuel d'un composant de teinture par oxydation, ledit composant oxydant étant une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène d'une concentration d'environ 0,1 à 6% en poids et ledit composant de teinture comprenant  
35 d'environ 0,001 à 6% en poids d'un précurseur primaire de colorant et d'environ 0,01 ppm à 500 ppm d'une enzyme, ledit enzyme étant l'une des énumérées dans la revendication 3.



20. Trouss selon la revendication 19, caractérisé en ce qu le dit précurseur primair est choisi parmi les composés suivants: p-phénylènediamine, o-phénylènediamin , 2,4-toluènediamine, N-phényl-p-phénylènediamine, N,N-diémethyl  
5 p-phénylènediamine, 2-nitro-p-phénylènediamine, N-méthyl-p-phénylènediamine, 4-nitro-o-phénylènediamine, o-hydroxyphénol p-hydroxyphénol, 3,4-dihydroxybenzaldéhyde, 2-méthoxy-4-(1-propényl)phénol, 4-méthoxyphénol, p-méthoxyaniline, N,N-diméthyl-p-phénylènediamine, acide 4- hydroxy-3-méthoxy-  
10 cinnamique, o-aminophénol, m-aminophénol, p-aminophénol, 2-nitro-p-aminophénol, acide 2-amino-1-phénol-4-sulfoniqu , et leurs mélanges.